

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-354836

(P2001-354836A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001.12.25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 C 08 L 63/00  
 C 08 G 59/24  
 C 08 K 3/36  
 5/5399  
 C 08 L 21/00

識別記号

F I  
 C 08 L 63/00  
 C 08 G 59/24  
 C 08 K 3/36  
 5/5399  
 C 08 L 21/00

テマコト<sup>®</sup> (参考)  
 C 4 J 0 0 2  
 4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L. (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-177676(P2000-177676)

(22) 出願日 平成12年6月14日 (2000.6.14)

(71) 出願人 000000387  
 旭電化工業株式会社  
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号  
 (72) 発明者 斎藤 賢一  
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
 化工業株式会社内  
 (72) 発明者 森 黃裕  
 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
 化工業株式会社内  
 (74) 代理人 100076532  
 弁理士 羽鳥 修

最終頁に続く

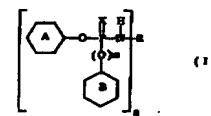
(54) 【発明の名称】 難燃性エポキシ樹脂組成物

## (57) 【要約】

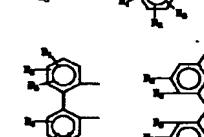
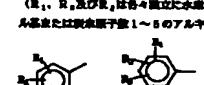
【課題】 ハロゲンを含まずに良好な難燃性を示すと共に、機械強度等に優れたエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で表されるリン酸アミド化合物を添加された難燃性エポキシ樹脂組成物。

【化1】

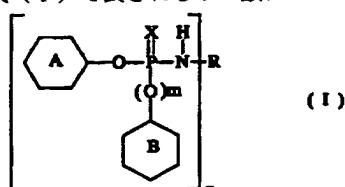


(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々独立した水素原子、ヒドロキシ基、ヒドロキシカルボニル基又は炭水素原子数1～5のアルキル基を有すか、組み合はされて

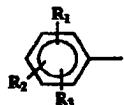
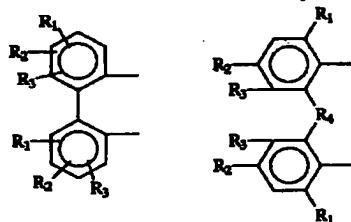
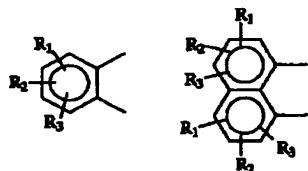
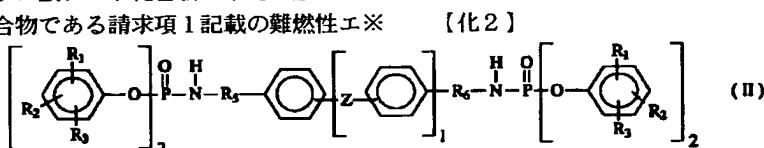


(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々独立した水素原子、ヒドロキシ基、ヒドロキシカルボニル基又は炭水素原子数1～5のアルキル基を有すか、組み合はされて

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表されるリン酸アミド化合物を添加された難燃性エポキシ樹脂組成物。  
【化1】

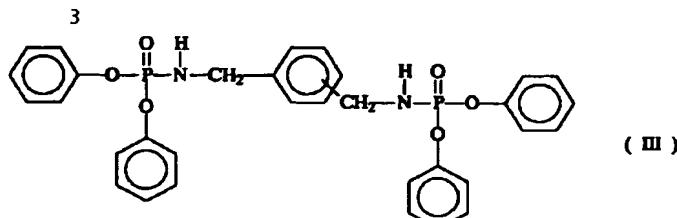
〔式中、環A及び環Bは各々独立に

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々独立に水素原子、ヒドロキシ基、ヒドロキシカルボニル基または炭素原子数1～5のアルキル基を表す)を表すか、組み合わされて(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々独立に水素原子、ヒドロキシ基、ヒドロキシカルボニル基又は炭素原子数1～5のアルキル基を、R<sub>4</sub>は炭素原子数1～4のアルキリデン基を表す)を表し、Xは酸素原子又は硫黄原子を、mは0又は1を、nは1～3の数を、Rは1級アミノ基を1個又は2個有する基及びメラミンを除く1級アミノ基を3個有する基の残基を表す)【請求項2】 上記リン酸アミド化合物が下記一般式  
【化2】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々独立に水素原子、ヒドロキシ基、ヒドロキシカルボニル基又は炭素原子数1～5のアルキル基を、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は各々独立に直接結合又は炭素原子数1～4のアルキレン基を、Zは直接結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、エステル結合、アミド結合、炭素原子数1～4のアルキリデン基又

40 は環の縮合を、1は0又は1の数を表す)

【請求項3】 上記リン酸アミド化合物が下記化合物  
【化3】

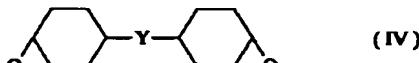
(3)



(III)

【請求項4】エポキシ樹脂が下記一般式(IV)で示される化合物を含む請求項1、2又は3記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【化4】



(式中、Yは炭素原子数1~8のアルキレン基又はアルキリデン基を表す)

【請求項5】シリカ、ゴム、フェノールノボラック型硬化剤を添加された請求項1記載の難燃性エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反応性リン酸アミド化合物により難燃化されたエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、世界的な環境問題、人体に対する安全性についての関心の高まりと共に、エポキシ樹脂製品については、難燃性に加えて、より少ない有害性、より高い安全性という要求が増大している。すなわち、エポキシ樹脂製品は、単に燃えにくいためではなく、有害性ガスや発煙の発生が少ないことが要望されている。従来、注型品、塗料、接着剤、プリント基板等に用いられるエポキシ樹脂の難燃化方法として、難燃剤として作用する臭素を含有する臭素化エポキシ樹脂、特にテトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が一般に使用されている。

【0003】このような臭素化エポキシ樹脂は、良好な難燃性を有するものの、燃焼時に有害なハロゲン化水素（臭化水素）ガスを発生するため、その使用が抑制されつつある。そのため、通常のエポキシ樹脂に非ハロゲン系難燃剤、例えば、窒素化合物、リン化合物、無機化合物等を配合した組成物が開発されている。しかしながら、これら難燃付与性添加剤は、エポキシ樹脂の硬化に

悪影響を及ぼしたり、硬化組成物の耐湿性を低下させる等の問題がある。

【0004】例えば、特開平10-195178号公報には、反応性のリン酸エステル化合物を用いることが提案されているが、リン酸エステルが樹脂中に組み込まれると吸湿し易くなったり、一部が3次元構造になってエポキシ樹脂の粘度が増大し、作業性が大きく低下するため、実用的ではなかった。

【0005】また、特開平8-12692号公報には、メラミンのリン酸アミド化合物が難燃剤として有用であることが提案されている。しかし、エポキシ樹脂においては架橋剤として機能し、得られる硬化物は柔軟性に乏しい問題があった。

【0006】さらに、特開平10-175985号公報には、非反応性のリン酸アミド化合物が提案されている。この化合物は非反応性であり、低分子量物が樹脂中に存在することで樹脂物性を低下させる。

【0007】その他、特開平6-212067号公報には、ホスホン酸アミドが提案されている。しかし、ポリエステル樹脂用難燃剤としての提案であり、それ自身が高分子量であること等もあり、エポキシ樹脂の難燃剤としては性能が不足していた。

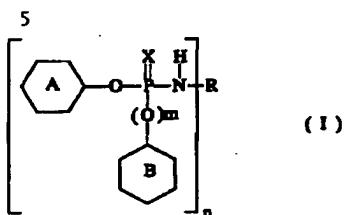
【0008】従って、本発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、ハロゲンを含まずに良好な難燃性を示すとともに、機械強度等に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0009】

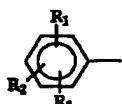
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の現状に鑑み鋭意研究を重ねた結果、後述する組成物が上記の目的を達成することを見い出し、本発明を完成したものである。

【0010】即ち、本発明は、第一に、下記一般式(I)で表されるリン酸アミド化合物を添加された難燃性エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

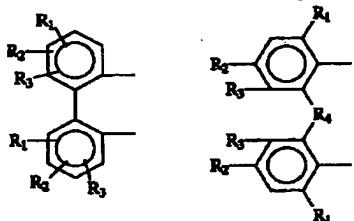
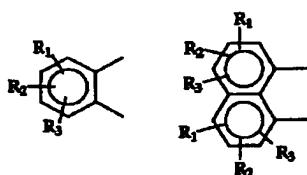
【化5】



[式中、環A及び環Bは各々独立に



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々独立に水素原子、ヒドロキシ基、ヒドロキカルボニル基または炭素原子数1～5のアルキル基を表す)を表すか、組み合わされて



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々独立に水素原子、ヒドロキシ基、ヒドロキカルボニル基又は炭素原子数1～5のアルキル基を、R<sub>4</sub>は炭素原子数1～4のアルキリデン基を表す)を表し、Xは酸素原子又は硫黄原子を、mは0又は1を、nは1～3の数を、Rは1級アミノ基を1個又は2個有する基及びメラミンを除く1級アミノ基を3個有する基の残基を表す]

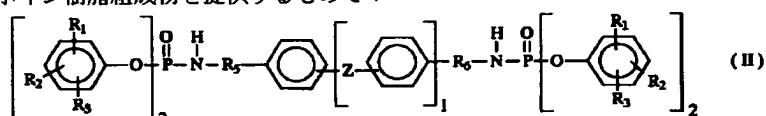
【0011】第二に、上記リン酸アミド化合物が下記一

\*ある。

般式(II)で表される化合物である機械物性と難燃性に

【化6】

優れた上記難燃性エポキシ樹脂組成物を提供するもので\*

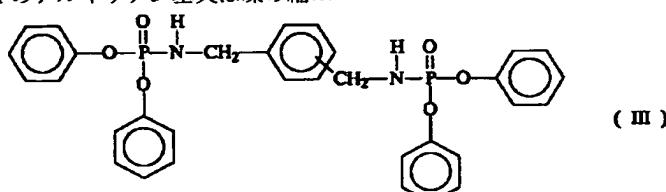


(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は各々独立に水素原子、ヒドロキシ基、ヒドロキカルボニル基又は炭素原子数1～5のアルキル基を、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は各々独立に直接結合又は炭素原子数1～4のアルキレン基を、Zは直接結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、エステル結合、アミド結合、炭素原子数1～4のアルキリデン基又は環の縮合\*)

※合を、1は0又は1の数を表す)

40 【0012】第三に、上記リン酸アミド化合物が下記化合物(III)である特に機械物性と難燃性に優れた上記難燃性エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

【化7】



【0013】第四に、エポキシ樹脂が下記一般式(IV)で示される化合物を含む高いガラス転移温度を有する上記難燃性エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

【化8】



(式中、Yは炭素原子数1~8のアルキレン基又はアルキリデン基を表す)

【0014】第五に、シリカ、ゴム、フェノールノボラック型硬化剤を添加された機械強度に優れる上記難燃性エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。

【0016】式(I)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル等が挙げられる。

【0017】式(I)において、R<sub>4</sub>で表されるアルキリデン基としては、メチレン、エチリデン、プロピリデン、ブチリデン等が挙げられる。

【0018】式(I)において、Rで表される1級アミノ基を1個有する有機残基を与えるアミノ化合物としては、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン；シクロヘキシルアミン等のシクロアルキルアミン；ベンジルアミン等のアリールアルキルアミン；アニリン、2, 6-ジメチルアニリン等の芳香族アミン等が挙げられる。その他、アミノフェノール、アミノ安息香酸等のアミン以外のエポキシ基と反応する官能基を有する化合物等が挙げられ、これら2官能の化合物は硬化剤として添加できるため、配合が容易であり好ましい。

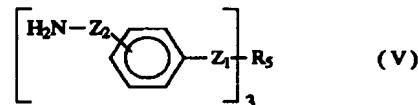
【0019】式(I)において、Rで表される1級アミノ基を2個有する有機残基を与えるアミノ化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン等のポリアルキレンポリアミン；イソホロジアミン、1, 3-ジアミノメチルシクロヘキサン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、1-アミノ-1-メチル-4-(2-アミノ-2-メチルエチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシルメタン)等のシクロアルキル基を有する脂肪族ジアミン；ポリブロピレンオキサイド- $\alpha$ 、 $\omega$ -ジアミン、1, 9-ビス(3-アミノブロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロウンデカン等のエーテル結合を有する脂肪族ジアミン化合物；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホキシド、4-アミノフェニル-4'-

アミノフェニルアミド、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-1, 3, 5-トリアジン等の芳香族ジアミン化合物；1, 3-ビス(アミノメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(アミノメチル)ベンゼン等の芳香環を有する脂肪族ジアミン化合物等が挙げられる。

【0020】式(I)において、Rで表されるメラミンを除く1級アミノ基を3個有する有機残基を与えるアミノ化合物としては、例えば、以下の一般式(V)で表される化合物が挙げられる。

【0021】

【化9】

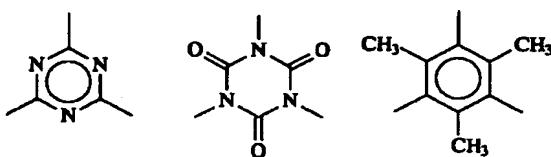


(式中、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は各々独立に直接結合、エーテル結合、炭素原子数1~4のアルキレン基又はアルキレンオキシ基を、R<sub>5</sub>は3価の有機基を示す)

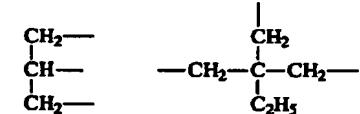
【0022】R<sub>4</sub>で表される3価の有機基としては、例えば、以下の有機基が示される。

【0023】

【化10】



30



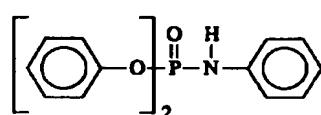
【0024】Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>で表されるアルキレン基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン等が挙げられ、アルキレンオキシ基としては、上記アルキレン基に対応する基が挙げられる。

【0025】上記一般式(I)で表される化合物としては、より具体的には、例えば、以下の化合物No. 1~30が挙げられる。但し、本発明は以下の例示により何ら制限されるものではない。

【0026】

【化11】

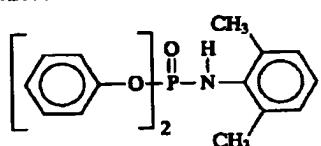
化合物No.1



【0027】

【化12】

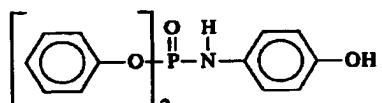
化合物 No.2



[0028]

[化13]

化合物 No.3

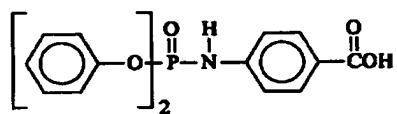


化合物 No.5

\* [0029]

[化14]

化合物 No.4

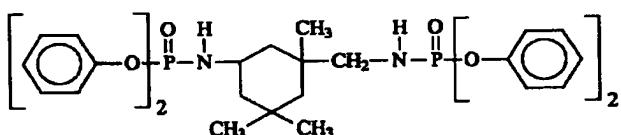


[0030]

[化15]

\*

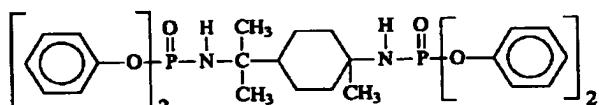
化合物 No.5



[0031]

※20※ [化16]

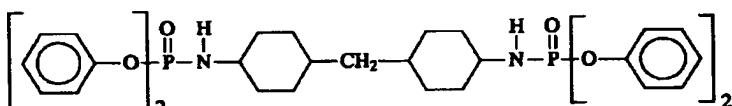
化合物 No.6



★ ★ [化17]

[0032]

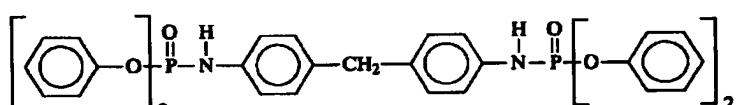
化合物 No.7



☆ ☆ [化18]

[0033]

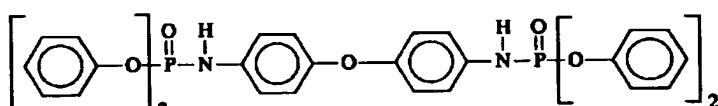
化合物 No.8



◆ ◆ [化19]

[0034]

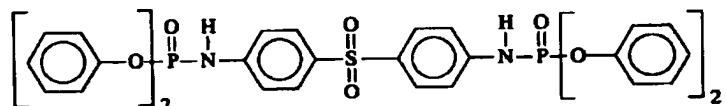
化合物 No.9



\* \* [化20]

[0035]

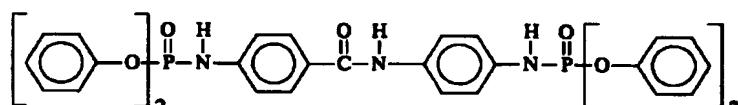
化合物 No.10



11

【0036】

化合物 No.11



【0037】

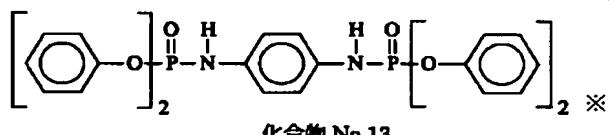
【化22】

化合物 No.12

※【0038】

【化23】

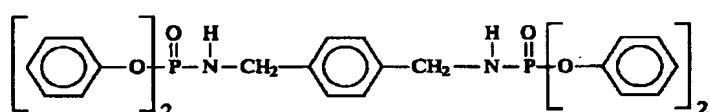
10



化合物 No.13

【0039】

化合物 No.14



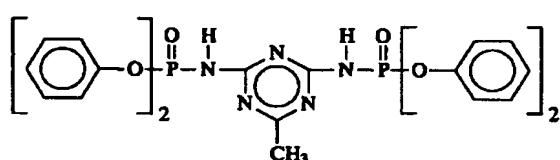
★20★【化24】

【0040】

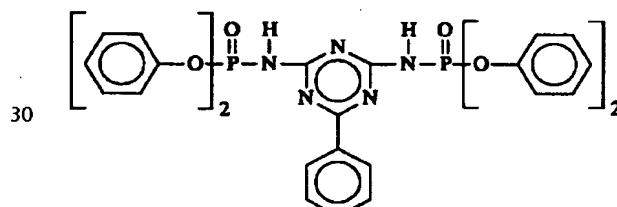
【化25】

化合物 No.15

化合物 No.16



30



【0041】

【化26】

化合物 No.17

【0042】

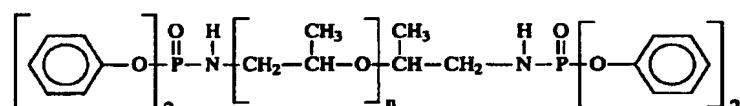
【化27】

☆

【0043】

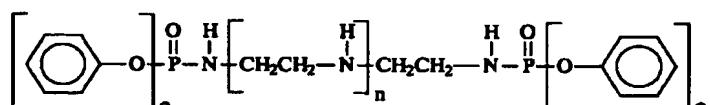
化合物 No.18

◆◆【化28】



【0044】

【化29】

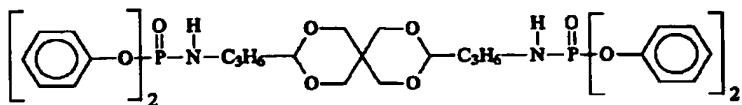


(8)

特開2001-354836

14

13  
化合物 No.19



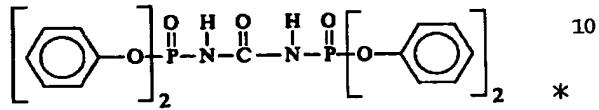
【0045】

【化30】

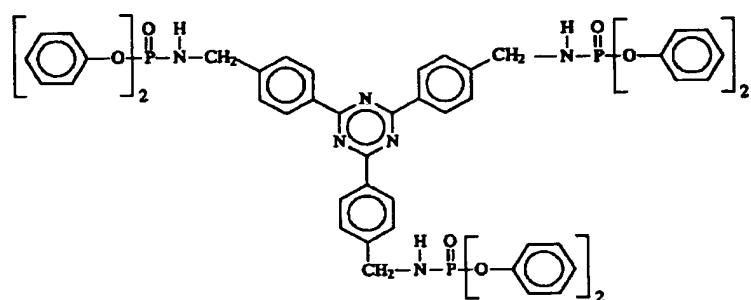
化合物 No.20

\* 【0046】

【化31】



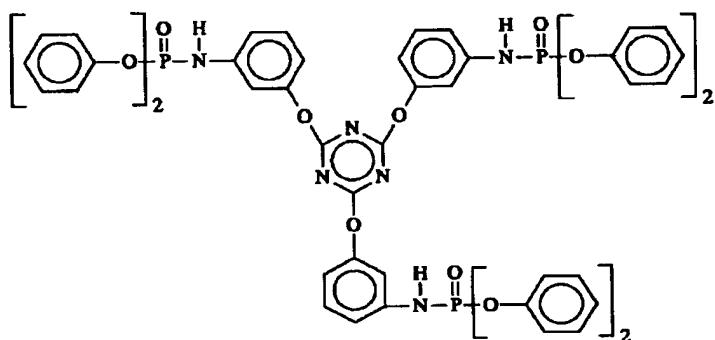
化合物 No.21

10  
\*

【0047】

※ ※ 【化32】

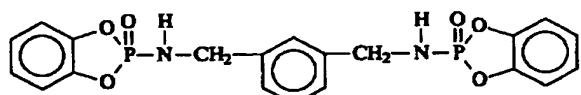
化合物 No.22



【0048】

★ ★ 【化33】

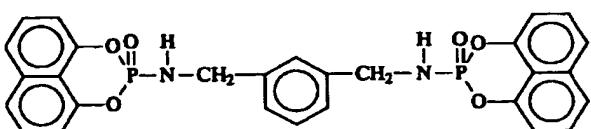
化合物 No.23



【0049】

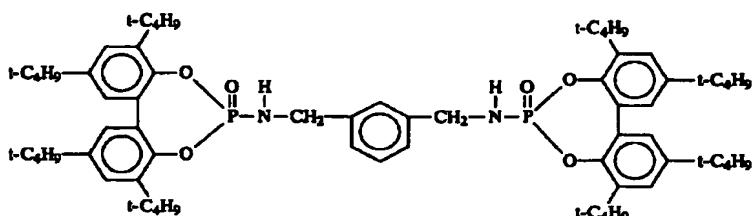
★ ★ 【化34】

化合物 No.24



【0050】

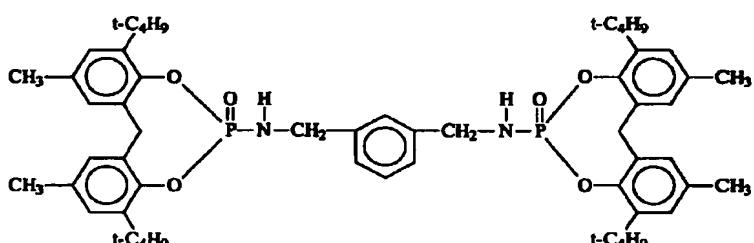
【化35】

化合物 No.25  
15

【0051】

\* \* 【化36】

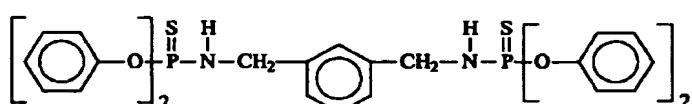
化合物 No.26



【0052】

※ ※ 【化37】

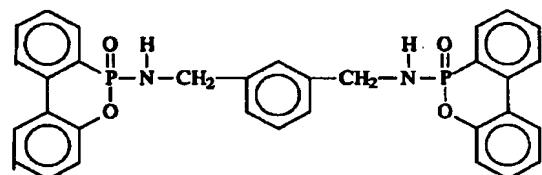
化合物 No.27



【0053】

【化38】

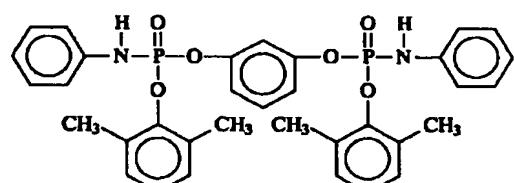
化合物 No.28



【0054】

【化39】

化合物 No.29

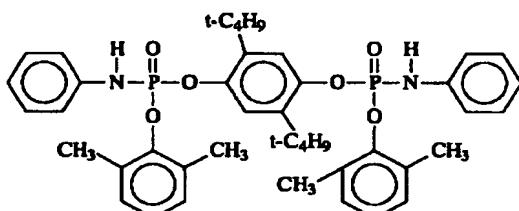


30

★ 【0055】

【化40】

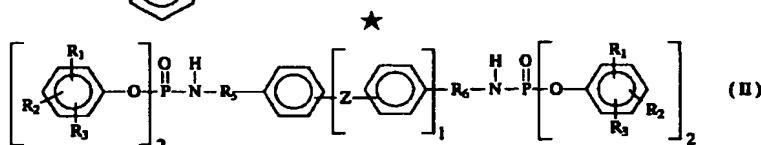
化合物 No.30



【0056】上記化合物の中で下記一般式(II)で表される化合物はエポキシ樹脂の硬化剤として任意の配合量で容易に添加可能で、難燃性と機械強度に優れるので好ましい。

【0057】

【化41】



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及びR<sub>3</sub> は各々独立に水素原子、ヒドロキシ基、ヒドロキシカルボニル基又は炭素原子数1～5のアルキル基を、R<sub>4</sub> 及びR<sub>5</sub> は各々独立に直接結合又は炭素原子数1～4のアルキレン基を、Zは直接結合、酸

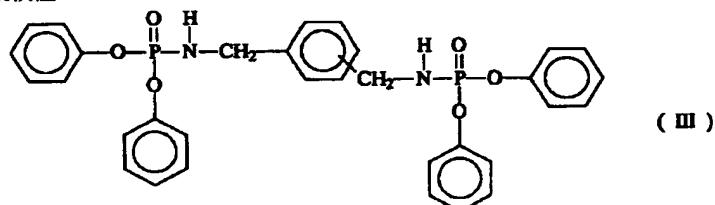
素原子、硫黄原子、スルホニル基、エステル結合、アミド結合、炭素原子数1～4のアルキリデン基又は環の縮合を、1は0又は1の数を表す)

【0058】R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> で表されるアルキル基として

17

18

は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル等が挙げられる。  
【0059】上記化合物の中で下記一般式(III)で表される化合物は強度と柔軟性のバランスがよいので特に\*



【0061】上記化合物の合成方法としては、例えば、ジフェニルリン酸クロライド等のオキシ塩化リンとアミン化合物を反応させることにより容易に得られる。また、本発明における化合物を合成する際には、電子部品関連に用いる場合に電気特性を維持するために吸着剤処理、アルカリ洗浄処理、水洗処理等により塩素含有量を低くすることが好ましい。

【0062】本発明における上記一般式(I)で表される化合物をエポキシ樹脂に適用する方法としては、本発明における化合物はリン酸アミドのN-H基によりエポキシ基と反応性であり、2官能又は3官能の化合物は、硬化剤、架橋剤として樹脂構造中に組み込まれ、1官能の化合物は、エポキシ樹脂末端に組み込まれる他、3価のエポキシ化合物と反応させることでエポキシ樹脂側鎖として組み込んでもよい。

【0063】本発明に用いられるエポキシ樹脂(多価エポキシ化合物)としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等が用いられる。芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ノボラック、テトラプロモビスフェノールA等の多価フェノールのグリシジルエーテル化合物が挙げられる。脂環族エポキシ化合物としては、少なくとも1個以上の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキセンやシクロベンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドやシクロベンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。例えば、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシカルボキシレート、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-1-メチルヘキサンカルボキシレート、6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシメチル-6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-5-メチルシクロ

\*好ましい。

【0060】

【化42】

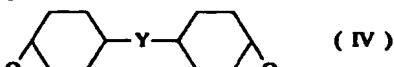
ヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、ジシクロペニタジエンジエポキサイド、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられる。脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートのビニル重合により合成したホモポリマー、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとその他のビニルモノマーとのビニル重合により合成したコポリマー等が挙げられる。代表的な化合物として、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジベンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリブリエングリコールのジグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、またプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、また、これらにアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

【0064】上記多価エポキシ化合物のうち、以下の一般式(IV)で表される化合物を用いると、得られるエポキシ樹脂の硬化物が耐水性、軟化点で優れるので好まし

い。

【0065】

【化43】



(式中、Yは炭素原子数1~4のアルキレン基又はアルキリデン基を表す)

【0066】一般式(VI)におけるYで表される炭素原子数1~4のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン等が挙げられ、アルキリデン基としては、エチリデン、プロピリデン、2,2-ブロビリデン、ブチリデン等が挙げられる。

【0067】エポキシ樹脂硬化剤としては、潜在性硬化剤、ポリアミン化合物、ポリフェノール化合物及びカチオン系光開始剤等が挙げられる。

【0068】潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、ヒドラジド、イミダゾール化合物、アミンアダクト、スルホニウム塩、オニウム塩、ケチミン、酸無水物、三級アミン等が挙げられる。これら潜在性硬化剤は、一液型の硬化性組成物を与える、取り扱いが容易なので好ましい。

【0069】酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ビロメリット酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物等が挙げられる。

【0070】ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3,9-ビス(3-アミノプロビル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等の脂環族ポリアミン、m-キシリレンジアミン等の芳香環を有する脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 $\alpha$ , $\alpha$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロビルベンゼン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

【0071】ポリフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペニタジエンクレゾール、テルベンジフェノール、テルベンジカテコール、1,1,3-トリス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、ブチリデンビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)等が挙げられる。フェノールノボラックは得られるエポキシ樹脂の電気特性、機械強度が積層板に適しているので好ましい。

【0072】本発明に使用するカチオン系光開始剤と

は、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出させることができ可能な化合物であり、特に好ましいものは、照射によってルイス酸を放出するオニウム塩である複塩又はその誘導体である。かかる化合物の代表的なものとしては、下記の一般式

[A]<sup>m-</sup> [B]<sup>n-</sup>

で表される陽イオンと陰イオンの塩を挙げることができる。

【0073】ここで陽イオン[A]<sup>m-</sup>はオニウムであるのが好ましく、その構造は、例えば、下記の一般式

[ (R<sup>19</sup>)<sub>a</sub> Q ]<sup>m-</sup>

で表すことができる。

【0074】さらにここで、R<sup>19</sup>は炭素数が1~60であり、炭素原子以外の原子をいくつ含んでもよい有機の基である。aは1~5なる整数である。a個のR<sup>19</sup>は各々独立で、同一でも異なっていてもよい。また、少なくとも1つは、芳香環を有する上記の如き有機の基であることが好ましい。QはS、N、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、F、N=Nからなる群から選ばれる原子あるいは原子団である。また、陽イオン[A]<sup>m-</sup>中のQの原子価をqとしたとき、m=a-qなる関係が成り立つことが必要である(但し、N=Nは原子価0として扱う)。

【0075】また、陰イオン[B]<sup>n-</sup>は、ハロゲン化物錯体であるのが好ましく、その構造は、例えば、下記一般式

[LX<sub>b</sub>]<sup>n-</sup>

で表すことができる。

【0076】さらにここで、Lはハロゲン化物錯体の中30心原子である金属又は半金属(Metallloid)であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xはハロゲン原子である。bは3~7なる整数である。また、陰イオン[B]<sup>n-</sup>中のLの原子価をpとしたとき、m=b-pなる関係が成り立つことが必要である。

【0077】上記一般式で表される陰イオン[LX<sub>b</sub>]<sup>n-</sup>の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF<sub>4</sub>)<sup>-</sup>、ヘキサフルオロfosfato(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>、ヘキサフルオロアルセネート(AsF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl<sub>6</sub>)<sup>-</sup>等が挙げられる。

【0078】また、陰イオンB<sup>n-</sup>は、  
[LX<sub>b-1</sub>(OH)]<sup>n-</sup>  
で表される構造のものも好ましく用いることができる。L、X、bは上記と同様である。また、その他用いることができる陰イオンとしては、過塩素酸イオン(ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>、トリフルオロメチル亜硫酸イオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸イオン(FSO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、ト

ルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン等が挙げられる。

【0079】本発明では、このようなオニウム塩の中でも、下記のイ)～ハ)の芳香族オニウム塩を使用するのが特に有効である。これらの中から、その1種を単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

【0080】イ) フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩。

【0081】ロ) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩。

【0082】ハ) トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、

4, 4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニル]フェニル-ジ-(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニル]フェニル-ジ-(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のトリアリールスルホニウム塩等が好ましい。

【0083】また、その他好ましいものとしては、(η<sub>1</sub>-2, 4-シクロベンタジエン-1-イル) [(1, 2, 3, 4, 5, 6, -η)- (1-メチルエチル)ベニゼン]-アイアン-ヘキサフルオロホスフェート等の鉄-アレーン錯体や、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(エチルアセトナトアセタト)アルミニウム、トリス(サリチルアルデヒダト)アルミニウム等のアルミニウム錯体とトリフェニルシラノール等のシラノール類との混合物等も挙げられる。

【0084】これらの中でも実用面と光感度の観点から、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、鉄-アレーン錯体を用いることが好ましい。

【0085】これらの光開始剤は安息香酸系又は第三級

アミン系等の公知の光重合促進剤の1種又は2種以上と組み合わせて用いても良い。光開始剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物中、0.1～30重量%含有していることが好ましい。0.1重量%未満では添加効果が得られないことがあり、30重量%より多いと硬化物の機械強度が低下することがある。

【0086】光開始剤を用いる場合の重合に用いる光源としては、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等の公知の光源を用い、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等の活性エネルギー線の照射により上記光開始剤からルイス酸を放出することで、上記エポキシ化合物を効果させる。これら光源としては、400nm以下の波長を有する光源が有効である。

【0087】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、難燃性を向上するために、含窒素化合物を併用することが好ましい。含窒素化合物としては、メラミン及びその誘導体、シアヌル酸及びその誘導体、グアナミン及びその誘導体等が挙げられる。但し、メラミン等の1級アミノ基又は2級アミノ基を有する化合物はエポキシ樹脂の硬化剤であり、多量に配合すると得られるエポキシ樹脂が脆化する等の物性に大きく影響するのでエポキシ樹脂に要求される物性に応じて誘導体として用いることが好ましい。例えば、メラミン誘導体としては、フェノール化合物とメラミン化合物とアルdehyd化合物との共縮合樹脂として得られる分子中に窒素原子を含有するフェノール樹脂等が挙げられる。いうまでもなく、フェノール樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤として用いることができる。

【0088】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、必要に応じて他の硬化性化合物、硬化促進剤、エポキシ樹脂以外の樹脂又はゴム、スクリーン印刷性向上剤、他の難燃剤、難燃助剤、充填剤、溶剤等が添加される。

【0089】上記硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン、ジアザビシクロウンデセン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール及び2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物が含まれる。これら硬化促進剤は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂の硬化を促進するに十分な少量で用いられる。

【0090】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物に用いられるゴムとしては、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブタジエン-スチレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム、エチレン-プロピレンゴム等の弹性に優れた耐衝撃性を改良するゴムが、機械強度の点で好ましい。

【0091】本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物に含まれる無機充填剤は、エポキシ樹脂組成物に付加的な難燃剤、耐熱性、耐湿性を付与するためのものである。これら充填剤には、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アル

ミニウム、水酸化マグネシウム、ガラス繊維等が含まれ、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。シリカは電気特性に優れるので、本発明のエポキシ樹脂組成物を電気用途に用いる場合には、シリカを用いることが好ましい。

【0092】以上述べた本発明の難燃性エポキシ樹脂組成物は、これをプロピレングリコールモノメチルエーテル等の好適な有機溶媒で希釈してワニスとなし、これをガラス不織布、ガラス織布等の多孔質ガラス基材に塗布、含浸させ、加熱するという通常の方法によりプリプレグを製造することができる。また、このプリプレグを複数枚重ね合わせ、その積層構造の片面又は両面に銅箔を重ね合わせた後、これを通常の条件で加熱、加圧してガラスエポキシ銅張積層板を得ることができる。このとき、銅箔を用いなければ、積層板が得られる。多層板は、銅張積層板（内層板）に回路を形成し、ついで銅箔をエッチング処理した後、内層板の少なくとも片面にプリプレグ及び銅箔を重ね合わせ、これを例えば170°C、40kg/cm<sup>2</sup>の圧力で90分間加熱、加圧するという通常の方法により製造することができる。さらに、プリント配線板は、銅張積層板もしくは多層板にスルーホールを形成し、スルーホールメッキを行った後、所定の回路を形成するという通常の方法により製造することができる。

#### 【0093】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 【0094】【合成例】

(化合物No. 1の合成) 1, 3-ビス(アミノメチ

ル) ベンゼン136.2g(1モル)、トリエチルアミン111.3g(1.1モル)をTHF200mlに溶解し、10°C以下でジフェニルリン酸クロライド53.7.2(2モル)のTHF溶液1000mlを2時間で滴下した。1時間室温で反応後、加熱還流下で3時間反応した。トルエン300mlを加え水洗によりトリエチルアミン塩酸塩を取り除き、減圧脱溶媒してエタノール300mlより再結晶して白色固体504g(収率84%)を得た。

【0095】その他の試料化合物も上記合成例と同様にして得た。

【0096】【実施例1】表1に記載の配合物を十分に混合し、表面処理アルミニウム板上にナイフコーテーを用いて乾燥後の膜厚が30μmになるように塗布した。80°Cで5分間熱乾燥した後、さらに150°Cで30分間ペーリングして硬化物を得た。得られた硬化物について、ガラス転移温度(Tg)、引張強度、引張弾性率、引張伸び、UL-94に基づき難燃性を評価した。結果を表1及び表2に示す。但し、試料化合物及び比較難燃剤の配合量は溶媒を除く固形分としての配合であり、配合量は得られるエポキシ樹脂組成物のリン含有量が2.0重量%となるよう調整し、単位は全て重量部である。

【0097】ガラス転移温度は、動的粘弹性法で測定した。

【0098】引張試験としては、JIS-K6911により測定した。

【0099】

【表1】

|                       | 実<br>施<br>例 |      |      |      |      |      |
|-----------------------|-------------|------|------|------|------|------|
|                       | 1-1         | 1-2  | 1-3  | 1-4  | 1-5  | 1-6  |
| エポキシ樹脂1 <sup>*1</sup> | 40          | 40   | 40   | 40   | 40   | 40   |
| エポキシ樹脂2 <sup>*2</sup> | 20          | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   |
| DCA <sup>*3</sup>     | 40          | 40   | 40   | 40   | 40   | 40   |
| 化合物No. 3              | 40.0        |      |      |      |      |      |
| 化合物No. 7              |             | 43.2 |      |      |      |      |
| 化合物No. 11             |             |      | 44.4 |      |      |      |
| 化合物No. 13             |             |      |      | 37.4 |      | 37.4 |
| 化合物No. 15             |             |      |      |      | 36.5 |      |
| 化合物No. 6              |             |      |      |      |      |      |
| ノボラック1 <sup>*4</sup>  | 18.8        | 25.9 | 25.8 | 26.1 | 26.2 | 26.1 |
| ノボラック2 <sup>*5</sup>  | 18.8        | 25.9 | 25.8 | 26.1 | 26.2 | 26.1 |
| 溶媒 <sup>*6</sup>      | 80          | 80   | 80   | 80   | 80   | 80   |
| 反応触媒 <sup>*7</sup>    | 3.5         | 3.5  | 3.5  | 3.5  | 3.5  | 3.5  |
| 水酸化アルミニウム             |             |      |      |      |      | 15   |
| 水酸化マグネシウム             |             |      |      |      |      | 15   |
| シリカ                   |             |      |      |      |      | 20   |
| ガラス転移温度(℃)            | 179         | 175  | 178  | 175  | 200  | 177  |
| 引張強度(MPa)             | 85          | 80   | 80   | 83   | 90   | 86   |
| 引張弾性率(GPa)            | 2.5         | 2.1  | 2.0  | 2.3  | 2.9  | 2.1  |
| 引張伸び(%)               | 13          | 15   | 15   | 18   | 10   | 13   |
| 難燃性                   | V0          | V0   | V0   | V0   | V0   | V0   |

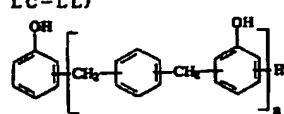
\*1 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂

\*2 : カルボン酸変性NBRのビスフェノールAジグリシジルエーテル付加物

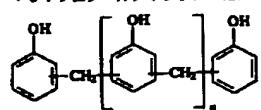
\*3 : 2, 2-ビス(3, 4-エポキシクロヘキシル)プロパン

\*4 : フェノール・ベンゼン・ホルムアルデヒド結合物(三井化学(株) 製:X

LC-LL)



\*5 : フェノールノボラック(住友デュレズ(株) 製:PR-53194)

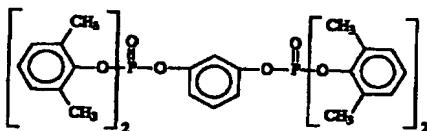


\*6 : エチレングリコールブチルエーテルアセテート

\*7 : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

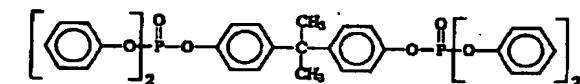
|                       | 比 較 例 |      |      |      |
|-----------------------|-------|------|------|------|
|                       | 1-1   | 1-2  | 1-3  | 1-4  |
| エポキシ樹脂1 <sup>*1</sup> | 40    | 40   | 40   | 40   |
| エポキシ樹脂2 <sup>*1</sup> | 20    | 20   | 20   | 20   |
| DCA <sup>*2</sup>     | 40    | 40   | 40   | 40   |
| 比較難燃剤1 <sup>*3</sup>  | 49.0  |      |      |      |
| 比較難燃剤2 <sup>*3</sup>  |       | 46.0 |      |      |
| 比較難燃剤3 <sup>*3</sup>  |       |      | 49.5 |      |
| 比較難燃剤4 <sup>*3</sup>  |       |      |      | 88.6 |
| ノボラック1 <sup>*4</sup>  | 34.3  | 34.3 | 34.3 | 26.3 |
| ノボラック2 <sup>*4</sup>  | 34.3  | 34.3 | 34.3 | 26.2 |
| 滑油 <sup>*5</sup>      | 80    | 80   | 80   | 80   |
| 反応触媒 <sup>*6</sup>    | 3.5   | 3.5  | 3.5  | 3.5  |
| 水素化アルミニウム             |       |      |      |      |
| 水素化マグネシウム             |       |      |      |      |
| シリカ                   |       |      |      |      |
| ガラス転移温度(℃)            | 140   | 188  | 143  | 210  |
| 引張強度(MPa)             | 65    | 60   | 65   | 60   |
| 引張弾性率(GPa)            | 1.9   | 1.8  | 1.9  | 8.1  |
| 引張伸び(%)               | 6.5   | 3.8  | 4.8  | 0.8  |
| 難燃性                   | V0    | V0   | V0   | V0   |

\* 8 :

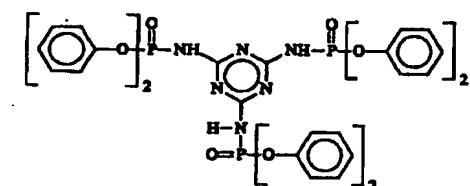


\* 9 : トリフェニルホスフェイト

\* 10 :



\* 11 :



## 【0101】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、ハロゲンを含有しないで優れた難燃性を示し、しかも高い

ガラス転移温度を有し、機械強度に優れたエポキシ樹脂組成物が提供される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AC033 AC073 AC083 BB153  
CC042 CC052 CD011 CD021  
CD041 CD051 CD121 CE002  
DE077 DE147 DJ017 DJ037  
EW156 FD140 FD142 FD150  
4J036 AB01 AB02 AB03 AB10 AC05  
AD05 AD07 AD08 AF06 AG06  
AJ08 AJ09 AJ11 DA10 DB15  
DB18 DB21 DB22 DC05 DC06  
DC09 DC10 DC18 DC28 DC31  
DC35 DC41 FA01 FA05 FA12  
FB06 FB07 GA01 GA03 GA16  
GA17 GA22 GA24 GA25 GA28  
HA02 JA08 JA11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**